

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : 0 634 164 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 94401612.0

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> : A61K 7/13

(22) Date de dépôt : 12.07.94

(30) Priorité : 13.07.93 FR 9308616

(43) Date de publication de la demande :  
18.01.95 Bulletin 95/03(84) Etats contractants désignés :  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE(71) Demandeur : L'OREAL  
14, Rue Royale  
F-75008 Paris (FR)(72) Inventeur : Cotteret, Jean  
15 allée des Meuniers  
F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR)  
Inventeur : Audousset, Marie Pascale  
106, rue Baudin  
F-92300 Levallois-Perret (FR)  
Inventeur : Lagrange, Alain  
5, rue de Montry  
F-77700 Coupvray (FR)  
Inventeur : Vandebosche, Jean-Jacques  
37, avenue Berlioz  
F-93279 Sevran (FR)(74) Mandataire : Bulle, Françoise  
Bureau D.A. Casalonga-Josse  
Morassistrasse 8  
D-80469 München (DE)

(54) Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un para-aminophénol, le 2-méthyl 5-aminophénol et une paraphénylènediamine et/ou une bis-phénylalkylènediamine.

(57) L'invention concerne une composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide ; au moins, à titre de coupleur, le 2-méthyl 5-aminophénol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ; et au moins, à titre de précurseur de colorant d'oxydation, une paraphénylènediamine et/ou une bisphénylalkylènediamine ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide.

EP 0 634 164 A1

La présente invention est relative à une composition de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines, comprenant, en association, au moins un para-aminophénol, le 2-méthyl 5-aminophénol et au moins une paraphénylènediamine et/ou une bis-phénylalkylènediamine, et au procédé de teinture utilisant une telle composition et mettant en oeuvre la révélation par un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, en particulier des ortho- ou paraphénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols, généralement appelés "bases d'oxydation", et des coupleurs encore appelés modificateurs de coloration, plus particulièrement des métaphénylènediamines aromatiques, des méta-aminophénols et des métadiphénols, qui permettent de modifier et d'enrichir de reflets les colorations "de fond" obtenues par les produits de condensation des bases d'oxydation.

On recherche, dans le domaine de la teinture capillaire d'oxydation, des précurseurs de colorants d'oxydation ainsi que des coupleurs qui permettent de conférer aux cheveux une coloration ayant une résistance satisfaisante à la lumière, aux lavages, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux, et d'obtenir un large éventail de nuances de coloration.

Le 3-méthyl para-aminophénol ainsi que son utilisation dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques en association avec le 2-méthyl 5-aminophénol à titre de coupleur et la paraphénylènediamine ou le 2,5-diaminotoluène, sont connus et décrits dans le brevet US-4.883.656.

Cependant, une telle association ne procure pas, après application sur les fibres kératiniques, une coloration suffisamment résistante.

La demanderesse vient de découvrir, ce qui fait l'objet de l'invention, que l'utilisation du 3-méthyl para-aminophénol, du 2-méthyl para-aminophénol et/ou du 2-hydroxyméthyl para-aminophénol à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, en association avec le 2-méthyl 5-aminophénol à titre de coupleur et au moins une paraphénylènediamine et/ou une bis-phénylalkylènediamine de formule (I) ou (II) définie ci-après à titre de précurseur de colorant d'oxydation, permet d'obtenir, en présence d'un agent oxydant, en milieu acide ou alcalin, après application sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, des colorations aux nuances rouges ou cuivrées et présentant une bonne résistance à la lumière, aux lavages, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux.

La présente invention a donc pour objet une composition de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide;
- au moins, à titre de coupleur, le 2-méthyl 5-aminophénol, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide; et
- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines de formules (I) et (II) ci-après, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

L'invention a également pour objet un agent de teinture à plusieurs composants, dont le premier composant contient les précurseurs de colorants d'oxydation et le coupleur définis ci-dessus et le deuxième composant un agent oxydant.

Un autre objet de l'invention porte sur la composition prête à l'emploi, contenant les différents agents utilisés pour la teinture des fibres kératiniques définis ci-dessus et un agent oxydant, en milieu alcalin ou acide.

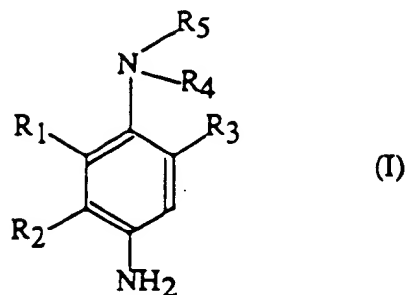
L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur ces fibres :

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide;
- au moins, à titre de coupleur, le 2-méthyl 5-aminophénol, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide;
- au moins une paraphénylènediamine de formule (I) définie ci-après et/ou au moins une bis-phénylalkylènediamine de formule (II) définie ci-après, ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide à titre de précurseur de colorant d'oxydation;

la couleur étant révélée par un agent oxydant en milieu acide ou alcalin.

Selon l'invention et parmi les précurseurs de type para-aminophénol ci-dessus, le 3-méthyl p-aminophénol est préféré.

Les paraphénylènediamines utilisables selon l'invention, répondent à la formule (I) ci-après :



dans laquelle :

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle, un radical alcoxy, un radical carboxy, sulfo ou hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ ;

$R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, sulfoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, ou phényle éventuellement substitué en para par un groupement amino; ou bien  $R_4$  et  $R_5$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que  $R_1$  ou  $R_3$  représente un atome d'hydrogène lorsque  $R_4$  et  $R_5$  ne représentent pas un atome d'hydrogène, et sous réserve que lorsque  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène, l'un des radicaux  $R_4$  et  $R_5$  soit différent d'hydrogène, et lorsque  $R_4$  et  $R_5$  désignent un atome d'hydrogène et que l'un des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$  ou  $R_3$  représente un radical méthyle, au moins l'un des deux autres soit différent d'hydrogène. Ces radicaux alkyle ou alcoxy ont de préférence 1 à 4 atomes de carbone et désignent notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

Parmi les composés de formule (I), on peut plus particulièrement citer la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylène diamine, la 2,3-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diéthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylène diamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la N,N-diéthylparaphénylènediamine, la N,N-dipropylparaphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -pipéridinoéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -mésylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -mésylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, $\beta$ -sulfoéthyl) aniline, la N-[(4'-amino)phényl]morpholine, la N-[(4'-amino)phényl]pipéridine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthylparaphénylènediamine, la fluoroparaphénylènediamine, la carboxyparaphénylènediamine, la sulfoparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthylparaphénylènediamine, la N,N-(éthyl, $\beta$ -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la N-(dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)paraphénylènediamine, la N-phénylparaphénylènediamine.

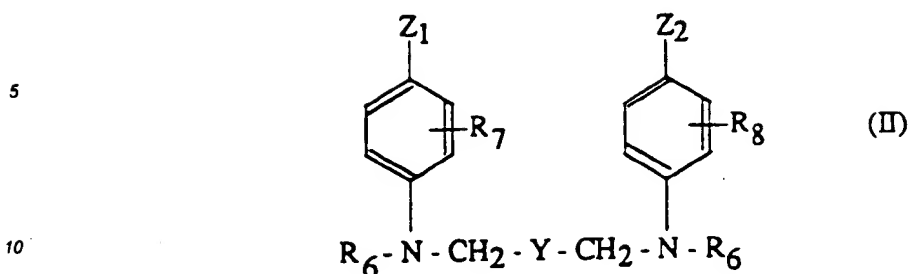
Ces paraphénylènediamines peuvent être utilisées soit sous forme de base libre, soit sous forme de sels, tels que chlorhydrate, bromhydrate ou sulfate.

Parmi les composés de formule (I), on préfère :

- la 2,6-diméthylparaphénylènediamine,
- la 2- $\beta$ -hydroxyéthylparaphénylènediamine,
- la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine,
- la 2-n-propylparaphénylènediamine,
- la 2-isopropylparaphénylènediamine,
- la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)paraphénylènediamine,
- la N,N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine,
- la 4-amino N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)aniline,

et leurs sels.

Les bases dites doubles sont des bis-phénylalkylènediamines, répondant à la formule :



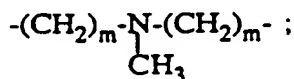
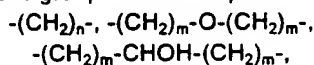
dans laquelle :

$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou  $NHR_9$ , où  $R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur;

$R_7$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des groupements alkyle ;

$R_6$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;

$Y$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



$n$  étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et  $m$  un nombre entier compris entre 0 et 4, ces bases pouvant se présenter également sous forme de leurs sels d'addition avec des acides.

Les radicaux alkyle ou alcoxy ci-dessus indiqués désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et notamment méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

Parmi les composés de formule (II), on peut citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)N,N'-bis-(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine, et leurs sels.

Le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol est particulièrement préféré.

Selon le procédé conforme à l'invention, on applique sur les fibres kératiniques humaines, au moins une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels;
- au moins, à titre de coupleur, le 2-méthyl 5-aminophénol, ou l'un de ses sels;
- au moins une paraphénylènediamine de formule (I) et/ou une bisphénylalkylènediamine de formule (II), ou leurs sels, à titre de précurseur de colorant d'oxydation,

la couleur étant révélée en milieu acide ou alcalin, à l'aide d'un agent oxydant ajouté juste au moment de l'emploi à la composition (A) ou présent dans une composition (B) appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou "kits", à plusieurs compartiments, permettant de mettre en oeuvre le procédé indiqué ci-dessus.

Un tel kit de teinture comporte au moins deux compartiments, dont le premier renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et le second renferme la composition (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les sels d'acide utilisés selon l'invention sont choisis de préférence parmi les chlorhydrates, les sulfates, les bromhydrates et les tartrates.

Le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol ou leurs sels, sont présents à une concentration totale de 0,01% à 4% en poids par rapport au poids total de la

composition tinctoriale, et de préférence de 0,1 à 2% en poids.

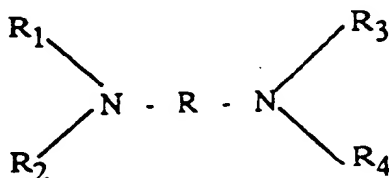
Le 2-méthyl 5-aminophénol ainsi que ses sels, représente de 0,005 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,01 à 3,5% en poids.

Les paraphénylènediamines et/ou les bis-phénylalkylènediamines représentent de 0,01 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,1 à 4% en poids.

L'ensemble des précurseurs de colorants d'oxydation et coupleurs selon l'invention, représente de 0,1 à 10% en poids, et de préférence de 0,4 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition (A), qui renferme l'association des colorants telle que décrite ci-dessus, peut avoir un pH compris entre 3 et 10,5, qui peut être ajusté à la valeur choisie au moyen d'agents alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques, tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les composés de formule :



dans laquelle:

R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

ou d'agents acidifiants classiques, tels que les acides minéraux ou organiques, par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

Le pH de la composition (B) renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus, est tel qu'après un mélange avec la composition (A), le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques humaines varie de préférence entre 3 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'agents acidifiants ou éventuellement alcalinisants bien connus de l'état de la technique, tels que décrits ci-dessus.

La composition oxydante (B) est de préférence constituée par une solution d'eau oxygénée.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de teinture de l'invention, on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale (A) décrite ci-dessus avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques humaines et on laisse poser pendant 5 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on les rince, les lav au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Selon l'invention, les compositions tinctoriales peuvent contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment en vue de nuancer ou d'enrichir en reflets les colorations apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation.

Ces coupleurs sont bien connus en eux-mêmes et sont choisis parmi l' $\alpha$ -naphthol; les dérivés indoliques; les coupleurs possédant un groupement méthylène actif, tels que les composés  $\beta$ -cétoniques; les pyrazolones; ainsi que leurs sels.

Les colorants directs sont de préférence des colorants azoïques, anthraquinoniques ou des dérivés nitrés de la série benzénique.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également dans leur forme de réalisation préférée, des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les alkylbenzènesulfonates, les alkyl-naphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates et les sulfonates d'alcools gras, les alkylpolyglycosides, les sels d'ammonium quaternaire, tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétylpyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les acides, alcools et amines polyoxyéthylénés, les alcools gras polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés.

Ces agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55 % en poids, et de préférence entre 2 et 50 % en poids par rapport au poids

total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composants qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols ou éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids, et en particulier entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention, peuvent être choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique; les polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés, les dérivés de cellulose, les hétérobiopolysaccharides tels que la gomme de xanthane, on peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 %, et en particulier entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents antioxydants qui peuvent être présents dans les compositions sont choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl hydroquinone, la tertiobutyl hydroquinone et l'acide homogentisique.

Ces agents antioxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de traitement, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Ces compositions peuvent être conditionnées sous pression en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur et former des mousses.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

## TEINTURE A pH BASIQUE

### EXEMPLES 1 à 4

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g	
Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA)		5,7 g MA
Acide oléique	3,0 g	
Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination ETHOMEEN O12 par la Société AKZO	7,0 g	
Laurylamino succinate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA		3,0 g MA
Alcool oléique	5,0 g	
Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g	
Propylèneglycol	3,5 g	
Alcool éthylique	7,0 g	
Dipropylèneglycol	0,5 g	
Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g	
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA		0,46 g MA
Acétate d'ammonium	0,8 g	
Antioxydant, séquestrant	qs	
Parfum, conservateur	qs	
Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>	10,0 g	
Colorants	x g.	
Eau déminéralisée qsp	100 g	

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition, poids pour poids, avec de l'air au oxygène titrant 20 volumes (6% en poids), de pH 3.

On obtient un mélange de pH indiqué dans le tableau ci-après.

On applique ce mélange sur des cheveux gris à 90% de blancs, naturels ou permanents, pendant 30 minutes. Après rinçage, lavage au shampooing, rinçage et séchage, les cheveux sont teintés dans les nuances indiquées dans le tableau ci-après.

Exemple	1	2	3	4
3-méthyl p-aminophénol	1 g		1 g	1 g
2-méthyl p-aminophénol		0,5 g		
2-hydroxyméthyl p-aminophénol		0,5 g		
2-méthyl 5-aminophénol	1,5 g	1,5 g	1,5 g	1,5 g
2,6-diméthyl p-phénylènediamine, dichlorhydrate	0,1 g		0,5 g	
2-β-hydroxyéthyl p-phénylènediamine, dichlorhydrate	0,1 g			0,5 g
4-amino N-(β-méthoxyéthyl)aniline, dichlorhydrate	0,1 g	0,15 g		
N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N, N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol, tétrachlorhydrate	0,05 g			
N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) p-phénylènediamine, sulfate		0,15 g		
pH du mélange appliqué sur les cheveux	9,7	9,8	9,6	9,6
<b>NUANCE OBTENUE :</b>				
. sur cheveux gris naturels à 90% blancs	Blond irisé cuivré			Blond irisé rouge cuivré
. sur cheveux gris permanents à 90% blancs		Blond foncé cuivré rouge	Rouge acajou	

#### TEINTURE A pH ACIDE

#### EXEMPLES 5 et 6

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- . Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- . Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA) 5,7 g MA
- . Acide oléique 3,0 g
- . Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination ETHOMEEN O12 par la Société AKZO 7,0 g
- . Laurylamino succinate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA 3,0 g MA
- . Alcool oléique 5,0 g
- . Diéthanolamid d'acide oléique 12,0 g
- . Propylèneglycol 3,5 g
- . Alcool éthylique 7,0 g
- . Dipr pylèneglycol 0,5 g

- . M nométhyléth r d propylèn glycol 9,0 g  
 . Métabisulfite de sodium n solution aqueuse à 35% d MA 0,46 g MA  
 . Acétate d'ammonium 0,8 g  
 . Antioxydant, séquestrant qs  
 . Parfum, conservateur qs  
 . Monoéthanolamine 0,8 g  
 . Colorants x g  
 . Eau déminéralisée qsp 100 g

Le pH de la composition tinctoriale des exemples 5 et 6 avant mélange est de 8,8.

- 10 Au moment de l'emploi, on mélange la composition tinctoriale poids pour poids avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est ajusté à 1,4 par 1,7 g d'acide orthophosphorique pour 100 g d'eau oxygénée.

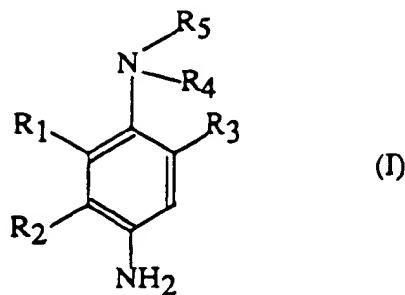
On obtient un mélange dont le pH est indiqué dans le tableau ci-après.

- 15 On applique ce mélange sur les cheveux pendant 30 minutes. Après rinçage, lavage au shampoing, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans les nuances indiquées dans le tableau ci-après.

Exemple	5	6
3-méthyl p-aminophénol	1 g	1 g
20 2-méthyl 5-aminophénol	1,5 g	1,5 g
2,6-diméthyl p-phénylènediamine, dichlorhydrate	0,5 g	0,5 g
25 2-β-hydroxyéthyl p-phénylènediamine, dichlorhydrate		0,5 g
pH du mélange	6,8	6,8
<b>NUANCE OBTENUE :</b>		
30 . sur cheveux gris naturels à 90% blancs		Blond doré cendré irisé
. sur cheveux gris permanents à 90% blancs	Blond foncé acajou cuivré	

### Revendications

- 40 1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
- au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi le 3-méthyl para-aminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol, et leurs sels d'addition avec un acide;
  - 45 - au moins, à titre de coupleur, le 2-méthyl S-aminophénol, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide; et
  - au moins un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-après :

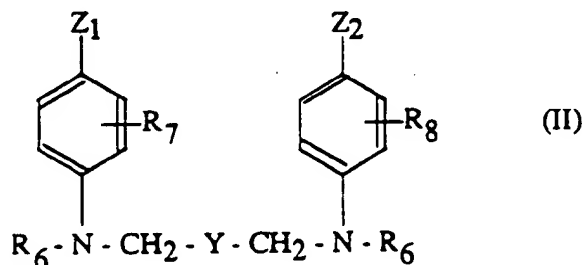


dans laquelle :

$R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle, un radical alcoxy, un radical carboxy, sulfo ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ;

$R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, sulfoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, ou phényle éventuellement substitué en para par un groupement amino; ou bien  $R_4$  et  $R_5$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que  $R_1$  ou  $R_3$  représente un atome d'hydrogène lorsque  $R_4$  et  $R_5$  ne représentent pas un atome d'hydrogène, et sous réserve que lorsque  $R_1, R_2$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène, l'un des radicaux  $R_4$  et  $R_5$  soit différent d'hydrogène, et lorsque  $R_4$  et  $R_5$  désignent un atome d'hydrogène et que l'un des radicaux  $R_1, R_2$  ou  $R_3$  représente un radical méthyle, au moins l'un des deux autres soit différent d'hydrogène;

et les bis-phénylalkylènediamines de formule (II) suivante :



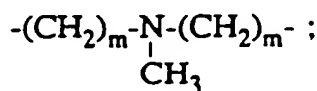
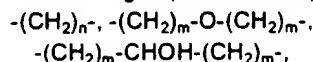
dans laquelle :

$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou  $NHR_9$ , où  $R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ;

$R_7$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des groupements alkyle ;

$R_6$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;

$Y$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



$n$  étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et  $m$  un nombre entier compris entre 0 et 4;

ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

2. Composition tinctorial selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation de type para est le 3-méthyl para-aminophénol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

3. Composition tinctoriale selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient une para-

- phénylènediamine de formule (I) choisie parmi la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2-β-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)paraphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la N,N-di-(β-hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl)aniline, et leurs sels d'addition avec un acide.
4. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la bisphénylalkylènediamine de formule (II) est le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.
  5. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les sulfates, les bromhydrates et les tartrates.
  6. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le 3-méthyl paraaminophénol, le 2-méthyl para-aminophénol et le 2-hydroxyméthyl para-aminophénol ou leurs sels, sont présents dans une concentration totale de 0,01% à 4% en poids, et de préférence de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
  7. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le 2-méthyl 5-aminophénol ou ses sels, est présent à une concentration de 0,005 à 5% en poids, et de préférence de 0,01 à 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
  8. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la paraphénylènediamine et/ou la bis-phénylalkylènediamine sont présentes à une concentration totale de 0,01 à 8% en poids, et de préférence de 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total de la composition.
  9. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation et le coupleur sont présents dans une concentration totale de 0,1 à 10% en poids, et de préférence de 0,4 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.
  10. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 10,5.
  11. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres coupleurs choisis parmi l'α-naphtol; les dérivés indoliques; les composés β-cétoniques; les pyrazolones; ainsi que leurs sels.
  12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques et les dérivés nitrés de la série benzénique.
  13. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges en des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids, les solvants organiques en des proportions comprises entre 1 et 40% en poids, les agents épaississants en des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, les agents antioxydants dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids, les proportions étant calculées par rapport au poids total de la composition, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents filmogènes, les agents conservateurs et les agents opacifiants.
  14. Agent de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux composants : un composant (A) constitué par une composition de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et un composant (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.
  15. Agent de teinture selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persulfates et les persulfates.

16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition tinctoriale (A) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et à révéler la couleur en milieu acide ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant ajouté juste au moment de l'emploi à cette composition ou présent dans une composition (B) appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

17. Procédé de teinture selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour développer une coloration, puis on applique le mélange obtenu sur les fibres, on laisse poser pendant 5 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, puis on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

18. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, et le second compartiment renferme la composition (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 40 1612

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A,D	EP-A-0 241 716 (WELLA) * le document en entier * & US-A-4 883 656 (WELLA) ---	1-18	A61K7/13
A	EP-A-0 459 901 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1-18	
A	FR-A-2 421 869 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1-18	
A	FR-A-2 315 255 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1-18	
A	EP-A-0 182 187 (WELLA) * le document en entier * ---	1-18	
A	WO-A-93 00066 (L'OREAL) * le document en entier * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>17 Octobre 1994</b>	Examinateur <b>Fischer, J.P.</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			

EPO FORM 1500 (04.93) (P04C04)